



Sintesis dan Karakterisasi Sifat Optik Eosin Y@Metal-Organic Framework Zirkonium Naftalendikarboksilat

Synthesis and Characterization of Optical Properties of Eosin Y@Zirconium Naphtalenedicarboxylic Metal-Organic Framework

R. F. Kesuma^{1*}, L. Yulianti² dan T. H. P. Brotosudarmo²

¹Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Ma Chung,
Villa Puncak Tidar N-01, Malang 65151, Jawa Timur, Indonesia

²Ma Chung Research Center for Photosynthetic Pigments, Universitas Ma Chung,
Villa Puncak Tidar N-01, Malang 65151, Jawa Timur, Indonesia

ABSTRACT

Eosin Y has been successfully assembled with Zirconium Naphtalenedicarboxylic Metal-Organic Framework (Zr-NDC MOF) by adding Eosin Y in ethanol solution (0.034 ml, 10^{-4} M) onto the Zr-NDC MOF (0.3 g). Powder X-ray diffraction (PXRD) measurement was carried out to confirm the formation of Zr-NDC MOF with characteristic peaks at 2θ of 6.47 and 7.45 degrees. UV-vis diffuse reflectance spectra were obtained by UV-vis spectrophotometer. Zr-NDC MOF gave absorption at 274 nm corresponding to band gap energy of 4.32 eV, while Eosin Y showed absorption at 524 nm. On the other hand, Eosin Y@Zr-NDC MOF exhibited absorption peaks at 300, 357, and 524 nm, which were correlated with band gap energy of 3.65, 3.15, and 2.19 eV, respectively.

Keywords : Metal-organic framework Zr-NDC, Eosin Y, band gap energy

ABSTRAK

Eosin Y telah berhasil diembankan pada Metal-Organic Framework Zirkonium Naftalendikarboksilat (MOF Zr-NDC) dengan cara menambahkan Eosin Y dalam pelarut etanol (0,034 ml, 10^{-4} M) pada MOF Zr-NDC (0,3 g). Pengukuran Powder X-Ray Diffraction (PXRD) dilakukan untuk mengkonfirmasi pembentukan MOF Zr-NDC dengan puncak khas pada 2θ di 6.47 dan 7.45. Spektra UV-vis Diffuse Reflectance Spectra diperoleh dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis. MOF Zr-NDC memberikan serapan pada 274 nm yang berhubungan dengan energi celah sebesar 4.32 eV, sedangkan Eosin Y menunjukkan serapan pada 524 nm. Di sisi lain, Eosin Y@MOF Zr-NDC menunjukkan puncak-puncak serapan pada 300, 357, dan 524 nm yang berkorelasi dengan energi celah masing-masing sebesar 3,65, 3,15, dan 2,19 eV.

Kata Kunci : Metal-organic framework Zr-NDC, Eosin Y, energi celah

LATAR BELAKANG

Metal-Organic Framework (MOF) merupakan senyawa kristalin berpori yang terbentuk dari interaksi kuat antara ion logam dan ligan. Selama satu dekade ini telah dilaporkan sekitar 20.000 MOF dengan jenis yang berbeda untuk beragam aplikasi di antaranya adalah sebagai fotokatalis (Shen *et al.* 2014), pengumpul cahaya (Wang *et al.* 2012), penyimpanan gas (Zhao *et al.* 2013), katalis heterogen (Wang *et al.* 2013) dan sensor kimia (Zhang *et al.* 2013). Keunggulan MOF sebagai material berpori adalah permukaannya yang luas, ukuran pori dan topologi yang beragam (Wang *et al.* 2013).

Seperti halnya zeolit dan material berpori anorganik lainnya, pengembangan suatu partikel berukuran nano fungsional pada MOF berpotensi meningkatkan potensi MOF sebagai katalis, penyimpanan gas, penyimpanan cahaya dan sensor (Schroder & Fischer 2010). Salah satu contohnya adalah pengembangan MOF dengan molekul dye (Fang *et al.* 2007). Dye merupakan molekul organik berwarna yang dapat mengumpulkan energi cahaya melalui gugus kromofor sehingga menghasilkan pemisahan muatan fotoinduksi. Muatan negatif (elektron) dan muatan positif (hole) yang dihasilkan dari proses pemisahan muatan tersebut

kemudian digunakan untuk berbagai transformasi kimia (Wang *et al.* 2012).

Penelitian mengenai pengembangan dye pada metal-organic framework telah dilakukan oleh Fang *et al.* pada tahun 2007 yang mengembangkan rhodamin 6G (Rh6G) pada JUC-48 yaitu MOF berbasis logam kadmium dan ligan 1,4-bifenildikarboksilat. Dari hasil penelitian diketahui bahwa JUC-48.Rh6G menunjukkan sifat luminesensi yang baik pada suhu 77-298 K yaitu pada 563 nm (Fang *et al.* 2007). Selain itu, Kent *et al.* pada tahun 2010 telah berhasil mensintesis MOF $\{M[4,4'-(HO_2C)_2-bpy]_2bpy\}^{2+}$ di mana M = Ruthenium atau Osmium. Kent *et al.* berhasil menyelidiki proses transfer energi dari Ruthenium dan Osmium dalam aplikasinya sebagai pengumpul cahaya (Kent *et al.* 2010). Metal-organic framework berbasis logam zirkonium dan ligan asam 2,6-naftalendikarboksilat diketahui memiliki kestabilan fisika, kimia dan termal yang baik. Selain itu, Zr-NDC juga menunjukkan sifat luminesensi dan porositas yang baik sehingga ketika diimbaskan dengan molekul dye diharapkan akan meningkatkan sifat optik MOF Zr-NDC.

BAHAN DAN METODE

Pengembangan Eosin Y pada MOF Zr-NDC mengadopsi prosedur yang dilakukan oleh Fang *et al.* Sebanyak 0,034

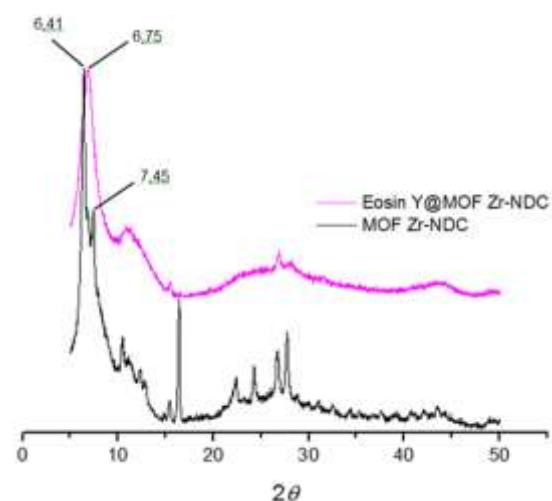
ml Eosin Y 10^{-4} M dilarutkan dalam 25 ml etanol. Kemudian dimasukkan 0,3 g serbuk MOF Zr-NDC dan distirrer selama 12 jam pada suhu ruang dan tanpa keberadaan cahaya untuk mengoptimalkan proses pengembangan. Setelah itu, campuran disaring dan endapan dikeringkan pada suhu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fang *et al.* 2007).

Analisa PXRD dilakukan dengan menggunakan D8 Advance Bruker powder diffractometer dengan radiasi Cu K_{α} ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$). Pengukuran persen reflektan (%R) MOF Zr-NDC dilakukan dengan cara sampel dibuat pelet dengan ketebalan $\pm 1\text{ mm}$ dan diukur menggunakan UV-vis spectrophotometer Thermo Scientific Evolution 220.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi PXRD dilakukan untuk mengkonfirmasi bahwa MOF Zr-NDC yang disintesis telah terbentuk dengan cara membandingkan difraktogram dari MOF Zr-NDC yang telah disintesis dengan difraktogram hasil olahan data kristalografi yang telah dilakukan oleh Zang *et al.* (Zhang *et al.* 2013). MOF Zr-NDC hasil sintesis memiliki pola difraksi sinar-X pada $2\theta = 6,75$ dan $7,45$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Pola ini memiliki kesesuaian dengan MOF Zr-NDC yang disintesis oleh Zhang *et al.* (2013) yaitu pada bidang [111] dan [200],

dan Bon *et al.* (2013) di $2\theta = 6,37$ dan $7,36$. Pola difraksi tersebut menunjukkan bahwa MOF hasil sintesis merupakan MOF Zr-NDC. Setelah diimbakan dengan Eosin Y, kristalinitas MOF Zr-NDC masih cukup baik walaupun terjadi penurunan intensitas. Hal ini dapat dibuktikan dengan masih terdapatnya pola difraksi MOF Zr-NDC. Pola difraksi yang melebar diasumsikan adalah hasil dari dua pola difraksi MOF Zr-NDC di $2\theta = 6,75$ dan $7,45$.



Gambar 1. Hasil analisis PXRD MOF Zr-NDC.

Karakterisasi selanjutnya adalah dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis Diffuse Reflectance Spectra untuk mengetahui serapan dan energi celah (E_g) dari MOF Zr-NDC, Eosin Y, dan Eosin Y@MOF Zr-NDC. Spektrum reflektan difusi sampel yang diperoleh dari pengukuran dengan spektrofotometer UV-vis dikonversi ke dalam fungsi Kubelka-

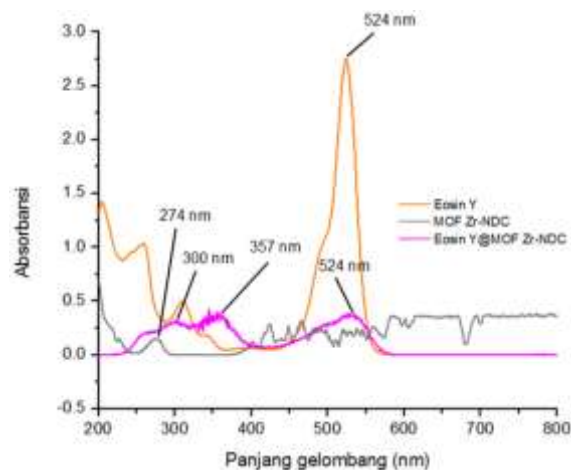
Munk. Fungsi Kubelka-Munk menggunakan koefisien hamburan efektif (S) dan koefisien absorpsi efektif (K) untuk menggambarkan sifat optik dari suatu material (Murphy 2007). Tauc, Davis dan Mott memodelkan suatu persamaan untuk menghitung energi celah suatu material, yaitu:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

di mana h = konstanta Planck, ν = frekuensi vibrasi, α = koefisien absorpsi, E_g = energi celah, dan A = konstanta. Nilai eksponen n dinotasikan sebagai transisi sampel. Umumnya, transisi sampel yang digunakan dalam eksperimen adalah transisi diperbolehkan langsung sehingga $n = 1/2$ (Kamat 1993).

Sumbu vertikal diganti menjadi kuantitas $F(R_\infty)$ yang sebanding dengan koefisien absorpsi. Nilai α dalam persamaan Tauc disubstitusi dengan $F(R_\infty)$. Fungsi Kubelka-Munk kemudian diplot terhadap $h\nu$. Nilai $h\nu$ diletakkan pada sumbu horizontal dan nilai $(h\nu F(R_\infty))^2$ diletakkan pada sumbu vertikal. Satuan untuk $h\nu$ dalam elektron volt (eV) dan hubungannya dengan panjang gelombang adalah $h\nu = 1239,7/\lambda$. Setelah itu, ditarik sebuah garis singgung pada kurva. Nilai pada titik perpotongan garis singgung dengan sumbu horizontal dinyatakan sebagai energi celah (E_g) sampel.

Hasil penelitian Bhattacharjee dan Ahmaruzzaman (2015) menyatakan bahwa Eosin Y-etanol memiliki serapan di panjang gelombang cahaya tampak yaitu 524 nm (Bhattacharjee & Ahmaruzzaman 2015). Serapan pada panjang gelombang yang sama juga diperoleh dari larutan Eosin Y-etanol yang diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Sementara itu, MOF Zr-NDC memiliki serapan di panjang gelombang 274 nm. Hal ini menunjukkan bahwa MOF Zr-NDC hanya dapat menyerap cahaya ultraviolet. Pengembanan Eosin Y pada MOF Zr-NDC memberikan serapan yang berada pada rentang cahaya ultraviolet dan cahaya tampak yaitu di panjang gelombang 300, 357, dan 524 nm.



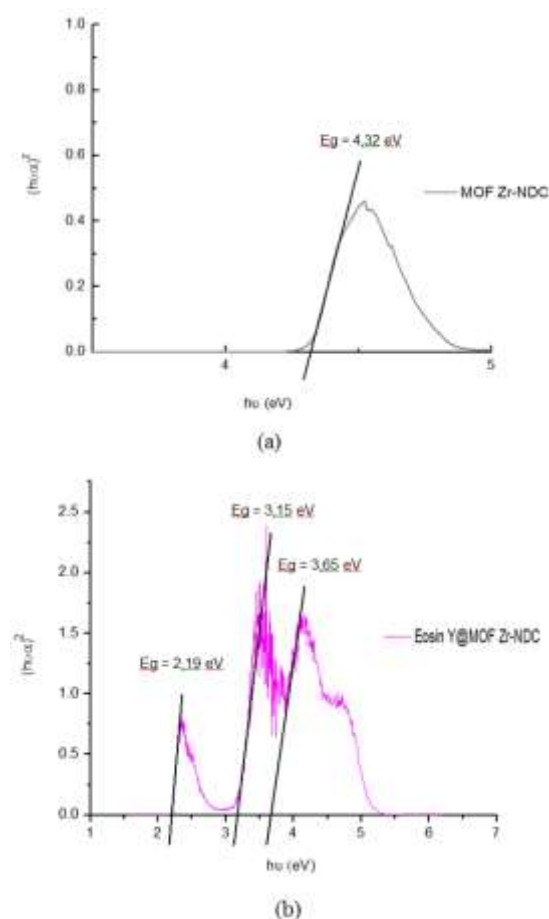
Gambar 2. Spektra serapan Eosin Y, MOF Zr-NDC dan Eosin Y@MOF Zr-NDC.

Gambar 3(a) menunjukkan bahwa MOF Zr-NDC memiliki energi celah 4,32 eV yang menggambarkan transisi elektron dari orbital 2p dari atom oksigen yang

terisi elektron ke orbital 4d dari atom zirkonium yang tidak terisi elektron (Kesuma 2015). Meskipun energi celah MOF Zr-NDC masih termasuk ke dalam

eV yang berkorelasi dengan serapan 524, 357, dan 300 nm. Ketiga energi celah berpotensi untuk reaksi fotokatalisis yang memanfaatkan cahaya ultraviolet dan cahaya tampak. Penambahan Eosin Y pada MOF Zr-NDC memunculkan localized state pada MOF Zr-NDC yaitu pada energi sebesar 3,15 eV.

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa telah berhasil disintesis Eosin Y@MOF Zr-NDC dengan cara pengembunan pada suhu ruang. Hasil karakterisasi PXRD menunjukkan bahwa struktur MOF Zr-NDC dapat dipertahankan dengan penambahan Eosin Y pada MOF Zr-NDC. Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-vis DRS menunjukkan bahwa Eosin Y@MOF Zr-NDC memiliki energi celah sebesar 2,19, 3,15, dan 3,65 eV yang berkorelasi dengan serapan pada 524, 357, dan 300 nm. Terdapatnya tiga energi celah ini diharapkan dapat meningkatkan kemampuan Eosin Y@MOF Zr-NDC sebagai fotokatalis.



Gambar 3. Pengukuran energi celah (a) MOF Zr-NDC, (b) Eosin Y@MOF Zr-NDC

rentang semikonduktor yaitu 0,5-5,0 eV (Linsebigler *et al.* 1995), namun aktivitas fotokatalitik MOF Zr-NDC masih kurang baik jika dibandingkan material fotokatalis lainnya seperti TiO_2 , ZnO , dan SnO_2 dengan energi celah 3-3,8 eV (Chowdhury *et al.* 2015). Spektre pada Gambar 3 menunjukkan bahwa setelah diembankan dengan Eosin Y, MOF Zr-NDC memiliki tiga energi celah yaitu 2,19, 3,15, dan 3,65

Kimia dan Ma Chung Research Center for Photosynthetic Pigments, Universitas Ma Chung atas penyediaan bahan dan fasilitas laboratorium selama penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Bhattacharjee, A. & Ahmaruzzaman, M., 2015. Facile synthesis of 2-dimensional CuO nanoleaves and their degradation behavior for Eosin Y. *Materials Letters*, 161, pp.20–25.
- Bon, V., Senkovska, I., Weiss, M. S., and Kaskel, S., 2013. Tailoring of network dimensionality and porosity adjustment in Zr- and Hf-based MOFs. *Crystal Engineering Communications*, 15, pp.9572–9577.
- Chowdhury, P., Gomaa, H. & Ray, A.K., 2015. Sacrificial hydrogen generation from aqueous triethanolamine with Eosin Y-sensitized Pt/TiO₂ photocatalyst in UV, visible and solar light irradiation. *Chemosphere*, 121, pp.54–61.
- Fang, Q., Zhu, G., Jin, Z., Ji, Y., Ye, J., Xue, M., Yang, H., Wang, Y., and Qiu, S., 2007. Mesoporous metal – organic framework with rare etb topology for hydrogen storage and dye assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, pp.6638–6642.
- Kamat, P. V., 1993. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces, *Chemical Reviews*, 93, pp.267–300.
- Kent, C.A., Mehl, B.P., Ma, L., Papanikolas, J.M., Meyer, T.J., and Lin, W., 2010. Energy transfer dynamics in metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 132, pp.12767–12769.
- Kesuma, R., 2015. Sintesis MOF Zirkonium-Naftalendikarboksilat (DUT-52) Melalui Pemanasan Gelombang Mikro sebagai Fotokatalis untuk Reduksi Cr(VI), Tesis, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected Results. *Chemical Reviews*, 95, pp.735–758.
- Murphy, A.B., 2007. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, pp.1326–1337.
- Schröder, M (Ed.), 2010. *Functional Metal Organic Framework: Gas Storage, Separation, and Catalysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg.
- Shen, L., Liang, R., Luo, M., Jing, F. and Wu, L., 2014. Electronic effects of ligand substitution on metal-organic framework photocatalysts: the case study of UiO-66. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, pp.117–121.
- Wang, C., Liu, D. & Lin, W., 2013. Metal-organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials. *Journal of the American Chemical Society*, 135, pp.13222–13234.
- Wang, J.L., Wang, C. & Lin, W., 2012. Metal-organic frameworks for light harvesting and photocatalysis. *ACS Catalysis*, 2, pp.2630–2640.
- Zhang, W. Huang, H., Liu, D., Yang, Q., Xiao, Y., Ma, G., and Zhong, C.,

2013. A new metal-organic framework with high stability based on zirconium for sensing small molecules. *Microporous and Mesoporous Materials*, 171, pp.118–124.

Zhao, Q., Yuan, W., Liang, J., and Li, J., 2013. Synthesis and hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp.13104–13109.